

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-243727

(43)Date of publication of application : 29.08.2003

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

G09K 11/02

G09K 11/08

G09K 11/62

G09K 11/64

(21)Application number : 2002-331250

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 14.11.2002

(72)Inventor : IZUNO KUNIHIRO

(30)Priority

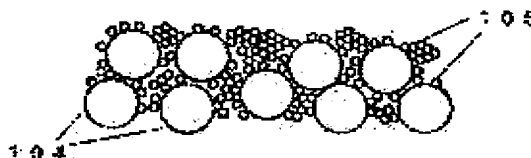
Priority number : 2001382143 Priority date : 14.12.2001 Priority country : JP

## (54) LIGHT EMITTING APPARATUS

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a light emitting apparatus superior in a light emitting characteristic in the light emitting apparatus from which two or above different emission wavelengths are discharged together and the light emitting apparatus from which the emission wavelengths from an LED chip are converted and the different emission wavelengths are discharged.

**SOLUTION:** The light emitting apparatus comprises a light emitting device and a coating layer formed of a binder including a fluorescent substance absorbing at least a part of light from the light emitting device and emitting the light beams of the different wavelengths. The binder has oxide including not less than one type of element selected from the group of Si, Al, Ga, Ti, Ge, P, B, Zr, Y or alkaline earth metal. The surface of the coating layer comprises a region X where fine particles closely exist and a region Y where the fine particles diffusively exist.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-243727  
(P2003-243727A)

(43) 公開日 平成15年8月29日 (2003. 8. 29)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	N 4 H 0 0 1
C 0 9 K 11/02		C 0 9 K 11/02	Z 5 F 0 4 1
11/08		11/08	G
11/62	C Q F	11/62	J
		請求項の数 6	OL (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-331250 (P2002-331250)  
(22) 出願日 平成14年11月14日 (2002. 11. 14)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-382143 (P2001-382143)  
(32) 優先日 平成13年12月14日 (2001. 12. 14)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

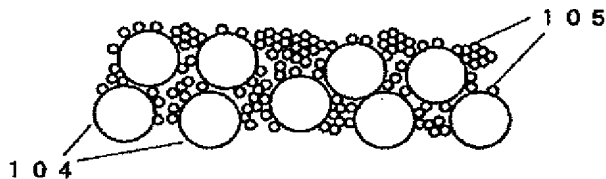
(71) 出願人 000226057  
日亜化学工業株式会社  
徳島県阿南市上中町岡491番地100  
(72) 発明者 泉野 訓宏  
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内  
Fターム(参考) 4H001 CA01 CA04 CA05 CC04 CC05  
CC06 XA07 XA13 XA31 XA49  
5F041 AA03 AA11 CA40 DA35 DA44  
DA45 DA55 DA56 DB09 EE25

(54) 【発明の名称】 発光装置

(57) 【要約】

【目的】 異なる2以上の発光波長が合わさって放出される発光装置や、LEDチップからの発光波長が変換されて異なる発光波長が放出される発光装置において、発光特性の優れた発光装置を提供する。

【手段】 発光素子と、該発光素子からの光の少なくとも一部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光物質が含有されたバインダーからなるコーティング層とを備えた発光装置であって、前記バインダーは、少なくともS i、A l、G a、T i、G e、P、B、Z r、Yあるいはアルカリ土類金属の群から選択される1種以上の元素を含む酸化物を有し、前記コーティング層の表面は、前記微粒子が密集して存在する領域Xと、前記微粒子が散在して存在する領域Yとを備えてなることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光素子と、該発光素子からの光の少なくとも一部を吸収して異なる波長を有する光を発光する蛍光物質が含有されたバインダーからなるコーティング層とを備えた発光装置であって、

前記バインダーは、少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B、Zr、Y、Sn、Pbあるいはアルカリ土類金属の群から選択される1種以上の元素を含む酸化物を有し、

前記コーティング層の表面は、前記酸化物の微粒子が密集して存在する領域Xと、前記微粒子が散在して存在する領域Yとを備えてなることを特徴とする発光装置。

【請求項2】 発光素子と、該発光素子からの光の少なくとも一部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光物質が含有されたバインダーからなるコーティング層とを備えた発光装置であって、

前記バインダーは、拡散材または／およびフィラーの微粒子を含有する透光性樹脂であり、

前記微粒子は、前記コーティング層の表面において、密集して存在する領域Xと、散在して存在する領域Yとを備えてなることを特徴とする発光装置。

【請求項3】 前記散在して存在する領域Yは、蛍光体粒子の表面上であることを特徴とする請求項1または請求項2のいずれかに記載の発光装置。

【請求項4】 前記散在して存在する領域Yは、一部は蛍光体粒子が露出していることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1つに記載の発光装置。

【請求項5】 前記密集して存在する領域Xは、隣りある蛍光体粒子の隙間であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1つに記載の発光装置。

【請求項6】 前記発光素子は、発光層が窒化物半導体からなることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1つに記載の発光装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、照明用光源、LEDディスプレイ、バックライト光源、信号機、照明式スイッチ、各種センサー及び各種インジケータなどに利用される発光装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】今日、青色光が高輝度に発光可能な半導体発光素子である窒化物半導体 ( $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) を利用したLEDチップが実用化されている。

【0003】また、このLEDチップ上にLEDチップから放出された青色光の少なくとも一部を吸収して、黄色が発光可能な蛍光物質であるYAG:Ce蛍光体などを配置させることによって白色系が発光可能な発光ダイオードも実用化されている。

【0004】さらにまた、近年、紫外光が発光可能な窒

化物半導体が開発されたことで、このLEDチップから放出された光を吸収して他の発光波長に変換する蛍光物質を配置させることによって、LEDチップと異なる発光波長を放出する発光ダイオードも多く研究されている。

【0005】このようなLEDチップからの発光波長と異なる発光波長を放出する発光ダイオードは、蛍光物質を構成する蛍光体で波長が変換されるため、蛍光体の存在状態によって、発光特性は大きく変化する。

【0006】また、本発明のような、蛍光体によってLEDチップからの発光波長と異なる発光波長を放出する発光ダイオードは、蛍光体を含むコーティング層が形成されているが、蛍光体を含むコーティング層を形成する場合、固体である蛍光体のみでは発光ダイオード上に形成できない。そのため、結着剤としてバインダーを用いて層を形成している。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このコーティング層はバインダー及び蛍光体の材料、バインダーに含有する蛍光体の量、コーティング層の成膜条件などにより、様々な特徴、性質を有するものとなり、発光装置としての発光特性に影響を及ぼす。

【0008】例えば、光の変換効率を高める目的として、コーティング層に含まれる蛍光体の割合を多くしてコーティング層を形成しようとする。そのとき、コーティング層に含まれるバインダーの割合は小さくなるので、蛍光体粒子は十分に結着されずにはがれてしまい、十分に光が変換されなかったり、部分的にはがれてしまうと、発光ムラが生じたりしてしまう。

【0009】これとは逆に、コーティング層に含まれる蛍光体の割合を少なくし、蛍光体のはがれにくいコーティング層を形成する。そのとき蛍光体の割合が少ないために、LEDチップからの発光波長を蛍光体で異なる波長を放出しようとしても、蛍光体の割合が少ないために、放出される光の一部は、蛍光体で変換されずに、LEDチップからの発光波長が放出されてしまう。これは、LEDチップからの発光波長と、蛍光体で変換された異なる発光波長の両方を放出する目的で作られる発光装置では問題ないが、LEDチップからの発光波長を、蛍光体ですべて変換させて放出する目的で作られる発光装置には大きな問題となる。その場合、LEDチップからの発光波長の光が漏れてしまうことは望ましくないのである。

【0010】また、コーティング層に含まれる蛍光体の割合を少なくした場合は、言い換えればバインダーの割合を多くした場合は、コーティング層中に蛍光体粒子が均等に配置されない。そのため、蛍光体によって十分に変換された発光波長が再び蛍光体に吸収されることとなり、光のエネルギーの低下を招き、また蛍光体が少ないことによる放出される光の一部は、蛍光体で変換されず

に、LEDチップからの発光波長が放出されてしまう。

【0011】このように、LEDチップから発光された第1の発光波長と、蛍光体によって第1の発光波長の一部を吸収し、第1の発光波長と異なる第2の発光波長が放出され、2つの発光波長が合わさって、白色などの別の発光色を放出する発光装置や、LEDチップから発光された第1の発光波長を、蛍光体によって吸収し、第1の発光波長と異なる第2の発光波長のみを放出する発光装置などの問題として、発光特性のよい発光装置、歩留のよい発光装置を得るには様々な問題がある。これらの問題は、コーティング層に存在する蛍光体の存在状態、さらには蛍光体の結着剤として用いるバインダーと蛍光体がどのような関係で存在しているかが重要となる。

【0012】

【課題を解決するための手段】これらの問題を鑑み、本発明では異なる2以上の発光波長が合わさって放出される発光装置や、LEDチップから出される実際の発光波長が変換されて異なる発光波長が放出される発光装置において、発光特性の優れた発光装置を提供するものであり、以下の特徴を有する。

(1) 発光素子と、該発光素子からの光の少なくとも一部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光物質が含有されたバインダーからなるコーティング層とを備えた発光装置であって、前記バインダーは、少なくともS i、Al、Ga、Ti、Ge、P、B、Zr、Y、Sn、Pbあるいはアルカリ土類金属の群から選択される1種以上の元素を含む酸化物を有し、前記コーティング層の表面は、前記酸化物の微粒子が密集して存在する領域Xと、前記微粒子が散在して存在する領域Yとを備えてなることを特徴とする。

(2) 発光素子と、該発光素子からの光の少なくとも一部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光物質が含有されたバインダーからなるコーティング層とを備えた発光装置であって、前記バインダーは、拡散材または／およびフィラーの微粒子を含有する透光性樹脂であり、前記コーティング層の表面は、前記微粒子が密集して存在する領域Xと、前記微粒子が散在して存在する領域Yとを備えてなることを特徴とする。

(3) 前記散在して存在する領域Yは、蛍光体粒子の表面上であることを特徴とする。

(4) 前記散在して存在する領域Yは、一部は蛍光体粒子が露出していることを特徴とする。

(5) 前記密集して存在する領域Xは、隣りあう蛍光体粒子の隙間であることを特徴とする。

(6) 前記発光素子は、発光層が窒化物半導体からなることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、以下に図面を参照しながら説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するための発光装置

を例示するものであって、本発明は発光装置を以下に限定するものではない。また、各図面に示す部材の大きさや位置関係などは説明を明確にするために誇張しているところがある。

【0014】図1は、本発明の発光装置の一実施例を示す模式断面図であり、図2はその発光装置の表面の一部を拡大したときの模式断面図、さらに図3はその発光装置の表面の一部を上面から見た図であり、領域Xと領域Yの状態を模式的に示す。

10 【0015】本発明の発光装置は、LEDチップの発光面に蛍光体が含有されたコーティング層を設けたものであり、例えば図1のように実装したときのLEDチップの発光面の全面をコーティング層で被覆している。このコーティング層は蛍光物質とバインダーを有しており、これらを構成してなる蛍光体粒子と微粒子、その表面は図2、図3に示すように、蛍光物質を構成する蛍光体粒子とバインダーを構成する酸化物からなる微粒子とは、次の(a)～(d)のように形成されてなる。

20 (a) 微粒子が密集して存在する領域Xと、微粒子が散在して存在する領域Yからなる。

(b) 微粒子が散在して存在する領域Yは、蛍光体粒子の表面上である。

(c) 微粒子が散在して存在する領域Yは、一部は蛍光体粒子が露出している。

(d) 微粒子が密集して存在する領域Xは、隣りあう蛍光体粒子の隙間である。

30 【0016】ここで光はある媒質から異なる媒質へ通り抜けるときに屈折する。これを本発明の微粒子について、LEDチップからの発光波長を第1の波長、第1の波長が蛍光体で吸収されて放出される発光波長を第2の波長とすると、図4(a)、(b)の概略図に示すように、光は微粒子の存在状態により様々な方向に伝搬される。

【0017】まず微粒子が散在して存在する図4(a)のとき、微粒子に入射した光は、ミクロ的に見ると

40 (A)のように微粒子を通り抜ける際に一部が屈折する。しかしながら、散在して存在しているため、通り抜けた光をすべて足し合わせて、マクロ的に見ると(B)のように入射した方向と同一の方向に光は取り出される。

【0018】しかしながら微粒子が密集して存在する図4(b)のとき、言い換えると微粒子がクラスターとして存在するとき、クラスターに入射した光は、ミクロ的に見ると(A)のように微粒子を通り抜ける毎に屈折を繰り返す、光は様々な方向に拡散される。そのため、クラスターを通り抜けた光を足し合わせてマクロ的に見ると(B)のようになり、入射した方向と同じ方向に取り出される光の成分は小さくなってしまふ。これらの光の屈折が起こる原理は、微粒子の大きさにもより、微粒子内での光の透過経路が入射した光の発光波長よりも大き

いときに起こる現象であり、例えば420nmの青色光が入射した場合は、微粒子内での光の透過経路が420nm以上の時に起こる現象である。しかしながら、微粒子内での光の透過経路が入射した光の発光波長よりも小さいときにおいても、微粒子が散在していると光は屈折せずそのまま透過するが、微粒子が密集しているとクラスターとしての光の透過経路は光の発光波長よりも大きくなり屈折するので、微粒子の存在状態で特に屈折する現象は顕著な差となつてあらわれる。

【0019】ここで、図2、図3のような本発明の発光装置の表面、すなわちコーティング層の表面についてみると、LEDチップから放出された光は(a)～(d)の構成によって、次のようになる。

【0020】まず(a)から、微粒子が密集して存在する領域Xでは、微粒子に入射した光は屈折するか、もしくは屈折を繰り返し、様々な方向に拡散され、入射した光と同じ方向に取り出される光の成分は小さくなる。すなわちコーティング層表面に微粒子が密集して存在する領域Xでは、光はコーティング層から放出されにくく、多くの光はさらにコーティング層表面や、コーティング層内部に進む。また、微粒子が散在して存在する領域Yでは、微粒子に入射した光は屈折しないか、一部が屈折するだけで、入射した光と同じ方向に光は取り出され、光はコーティング層から放出される。

【0021】これによって、LEDチップからの発光波長(第1の波長)を蛍光体ですべて変換させて第1の波長と異なる第2の波長のみを放出する目的で作られる発光装置の場合、微粒子が密集して存在する領域Xに第1の波長の光が入射されると、第1の波長はコーティング層の表面から直接放出されにくく、多くの光はコーティング層表面や内部に進み、微粒子が散在して存在する領域Yに第2の波長の光が入射されると第2の波長はコーティング層表面から外部に放出される。従つて、第1の波長が表面から放出されにくく、第2の波長が表面から放出されやすいコーティング層を有する発光装置を得ることができる。

【0022】また、LEDチップからの発光波長(第1の波長)と蛍光体で変換された異なる発光波長(第2の波長)の両方を放出する目的で作られる発光装置の場合、コーティング層表面から放出される光のうち、第1の波長と第2の波長のそれぞれの光の成分を都合良くコントロールでき、コーティング層から放出される光のうち、第2の波長の成分が弱いとき、微粒子が密集して存在する領域Xに第1の波長を、微粒子が散在して存在する領域Yに第2の波長を入射するようにすると、第2の波長の成分を強めることが可能となる。

【0023】さらに(b)から、コーティング層表面において、微粒子が散在して存在する領域Yが蛍光体粒子の表面上であることで、第2の波長の光が効率よく外部に放出されることが可能な、上記2つの目的のいずれか

の発光装置を得ることが可能となる。

【0024】さらに(c)から、コーティング層表面において、微粒子が散在して存在する領域Yの一部は蛍光体粒子が露出していることで、微粒子で屈折されることなく、また微粒子で拡散されることなく、第2の波長の光が外部に放出され、第2の光の成分をさらに強めることが可能な、上記2つの目的のいずれかの発光装置を得ることができる。

【0025】さらに(d)から、コーティング層表面において、微粒子が密集して存在する領域Xが、蛍光体粒子と蛍光体粒子の間、すなわち隣りあう蛍光体粒子の隙間にあることで、LEDチップからの発光波長(第1の波長)を蛍光体ですべて変換させて第1の波長と異なる第2の波長のみを放出する目的で作られる発光装置では、蛍光体粒子で吸収されることなくコーティング層表面から放出されようとする第1の波長の光が多くなることから、第1の波長の光をコーティング層表面や内部に進める効果が大きくなり、またLEDチップからの発光波長(第1の波長)と蛍光体で変換された異なる発光波長(第2の波長)の両方を放出する目的で作られる発光装置では、コーティング層表面から外部に放出されるときに強くなる第1の波長の光の成分を弱めることが可能となる。

【0026】ちなみに本発明に対する比較例として、図5および図6を用いて説明する。図5はコーティング層に含まれる蛍光体の割合が少ないとき、これを表す1つの指標として、蛍光体粒子(M)と微粒子(N)との個数が $M < N$ の関係となるときコーティング層表面の模式断面図である。コーティング層が、全体的に蛍光体粒子の個数が少ないときには、上記示した問題が生じるが、ここでは蛍光体粒子の個数は、本発明で示すコーティング層に含まれる蛍光体の個数と同じとして、微粒子Nの割合が多く、コーティング層に含まれる微粒子の個数が本発明で示すこの $M < N$ の関係の時には、コーティング層表面において、全面に微粒子が密集して存在する。すなわち蛍光体粒子上においても微粒子が密集して存在してしまい、蛍光体から放出される第2の波長の光もコーティング層表面や内部に進めてしまい、第2の波長の光も外部に放出されにくくしてしまう。また図6はコーティング層に含まれる蛍光体の割合が多いとき、これを表す1つの指標として、蛍光体粒子(M)と微粒子(N)との個数が $M > N$ の関係となるときコーティング層表面の模式断面図である。ここでは蛍光体粒子の個数は、本発明で示すコーティング層に含まれる蛍光体の個数と同じとして、微粒子Nの割合が少なく、コーティング層に含まれる微粒子の個数が本発明で示すこの $M > N$ の関係の時には、コーティング層表面において、全面に微粒子が散在して存在する。すなわち隣りあう蛍光体粒子の隙間においても微粒子が散在して存在してしまい、第2の波長のみを放出する発光装置を作製する場合

合は第1の波長が放出されてしまったり、第1の波長と第2の波長の両方を外部に放出する発光装置を作製する場合は、第1の波長の光の成分が強く放出されたりして、所望の目的の光を放出することが困難になってしまふ。よって、図5、図6のようなときは好ましくない。

【0027】ここで、本発明において、コーティング層表面とは、コーティング層がLEDチップ上に形成された面に向かって正面から見たときに見える表面の形状そのものをさし、微粒子が散在して領域とは、コーティング層表面から二次元的に見て単位面積当たりに微粒子が存在する確率が100パーセント未満の領域とし、三次元的に見て微粒子が単一の層として存在する領域とする。単一の層であることは、コーティング層表面から見ると微粒子と微粒子の間に隙間が存在することから、微粒子が存在する確率が100パーセント未満という二次元的に見た構成と同じことを表している。微粒子と微粒子の間に隙間が存在する領域が蛍光体粒子状であるとき、表面には蛍光体粒子が一部露出して見えることになる。また、微粒子が密集して存在する領域Xとは、コーティング層表面から二次元的に見て、微粒子が単位面積

当たり存在する確率が100パーセントの領域とし、三次元的に見て微粒子が少なくとも2以上の層として存在する領域で、微粒子が積層体からなる領域とする。2以上の層であることは、コーティング層表面から見ると微粒子と微粒子の間の隙間には下の層の微粒子が存在しており、微粒子が存在する確率が100パーセントの領域という二次元的に見た構成と同じことを表している。

【0028】また、本発明で用いる図1から図6はあくまで模式断面図および模式表面図であり、蛍光体粒子の形状および酸化物からなる微粒子の形状さらには蛍光体粒子および微粒子の個数はこれに一致しない。ただし、本発明では蛍光体粒子また微粒子の大きさの指標としては、粒径で定義しており、例えば平均粒径で定義している。少なくとも図1から図6は、本発明の一実施例の粒径を用いたものである。本実施の形態で定義する平均粒径とは、コーティング層表面から電子顕微鏡等で表面観察をして、観測されるそれぞれの粒径を実測し、その平均値をとったものである。また、本発明の別の実施の形態で蛍光体の粒径とは、体積基準粒度分布曲線により得られる値であり、該体積基準粒度分布曲線は、レーザ回折・散乱法により蛍光体の粒度分布を測定し得られるものである。具体的には、気温25℃、湿度70%の環境下において、濃度が0.05%であるヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に蛍光体を分散させ、レーザ回折式粒度分布測定装置(SALD-2000A)により、粒径範囲0.03μm~700μmにて測定し得られたものである。ここで、実際に使用される粒子状蛍光体は、篩い分けによって粒径を揃えようとしても一粒子ごとに大きさ(長径および短径)が異なり、また、蛍光体同士が凝集しあって蛍光体粒子の集まり(クラスター)を形成

する場合がある。そこで、本明細書中では蛍光体粒子の大きさを平均粒径で表し、該平均粒径とは、蛍光体粒子の凝集物の最大径、凝集せず一粒子の状態である蛍光体粒子の最大径(長径)、およびより小さい蛍光体粒子の最大径(長径)の平均値をいうものとする。

【0029】以下に本発明の発光装置の構成を詳細に説明する。

【バインダー】本発明の構成は、コーティング層を形成する際のコーティング材における蛍光体とバインダーとの割合(比率)や形成方法、さらにはコーティング層形成時の温度条件、形成速度などを変化させることで形成することができる。

【0030】本発明で用いられるバインダーは、少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B、Zr、Y、Sn、Pbあるいはアルカリ土類金属の群から選択される1種以上の元素を含む酸化物を有する。バインダーの具体的主材料の一つとしては、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MSiO<sub>3</sub>(なお、Mとしては、Zn、Ca、Mg、Ba、Sr、Zr、Y、Sn、Pbなどが挙げられる。)などの透光性無機部材に蛍光体を含有させたものが好適に用いられる。これらの透光性無機部材により蛍光体同士が結着され、さらに蛍光体は層状にLEDチップや支持体上に堆積され結着される。本発明において、少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B、Zr、Y、Sn、Pbあるいはアルカリ土類金属の群から選択される1種以上の元素を含む酸化物は、少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B、Zr、Y、Sn、Pbあるいはアルカリ土類金属の群から選択される1種以上の元素を含む有機金属化合物を利用して生成される。このような常温で液体の有機金属化合物を使用すれば、有機溶剤を加えることによって、作業性を考慮した粘度調節や、有機金属化合物等の凝固物の発生防止が容易にできるため作業性を向上させることができる。また、このような有機金属化合物は加水分解等の化学反応を起こしやすいため、容易に、少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B、Zr、Y、Sn、Pbあるいはアルカリ土類金属の群から選択される1種以上の元素を含む酸化物により蛍光体がバインドされてなるコーティング層を形成させることが可能である。そのため、有機金属化合物を使う方法は、350℃以上の高温下あるいは静電気のかかっている状態でLEDにコーティング層を形成させる他の方法とは異なり、LEDの発光素子としての性能を低下させることなく容易にLEDチップ上にコーティング層を形成させることができ、製造歩留まりが向上する。ここで、有機金属化合物とは、炭素-金属結合を含む分子、即ち金属と結合したアルキル基、アリール基を含む化合物である。特に、本発明の実施の形態において、SiO<sub>2</sub>を主成分とする無機物を生成するアルキルシリケート、またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする無機物を生成するアルミニウムアルコレートが用

いられる。

【0031】また、前記バインダーは、少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B、Zr、Y、Sn、Pbあるいはアルカリ土類金属の群から選択される1種以上の元素を含む酸化物と、少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B、Zr、Y、Sn、Pbあるいはアルカリ土類金属の群から選択される1種以上の元素を含む水酸化物とを有することが好ましい。このように、無機物を主成分とするバインダーとすることにより、紫外線から青色光のように波長の短い光や高出力の光のもとでもバインダーが着色劣化しないため、バインダーとして有機化合物を主成分とする樹脂を使用した場合と比較して、信頼性の高い発光装置を形成することができる。

【0032】特にこれらのバインダーを用いることで、この酸化物あるいは水酸化物は微粒子となり、微粒子の状態で単一の層もしくは2以上の層を形成し、好適に蛍光体を結着させることができる。

【0033】またバインダーとして透光性樹脂を用いる場合、好適に用いられる透光性樹脂の具体的な材料としては、ガラスやエポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂等の耐候性に優れた透明樹脂やガラスなどが好適に用いられる。本発明では、この樹脂に、拡散材またはフィラー、または拡散材とフィラーを含有させた樹脂を用いることで、これら拡散材やフィラーが微粒子を形成する。

【拡散剤】本発明に拡散材を用いる場合、具体的な拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素等が好適に用いられる。これによって良好な指向特性を有する発光装置が得られる。ここで本明細書において拡散剤とは、中心粒径が1nm以上5μm未満のものをいう。1μm以上5μm未満の拡散剤は、発光素子及び蛍光物質からの光を良好に乱反射させ、大きな粒径の蛍光物質を用いることにより生じやすい色ムラを抑制することができ好ましい。また、発光スペクトルの半値幅を狭めることができ、色純度の高い発光装置が得られる。一方、1nm以上1μm未満の拡散剤は、発光素子からの光波長に対する干渉効果が低い反面、光度を低下させることなく樹脂粘度を高めることができる。これにより、ポッティング等によりパッケージの凹部内に樹脂を封止させる場合、シリンジ内において樹脂中の蛍光物質をほぼ均一に分散させその状態を維持することが可能となり、比較的取り扱いが困難である粒径の大きい蛍光物質を用いた場合でも歩留まり良く生産することが可能となる。このように本発明における拡散剤は粒径範囲により作用が異なり、使用方法に合わせて選択若しくは組み合わせる用いることができる。

【フィラー】また本発明にフィラーを用いることにより、光散乱作用により発光装置の色度バラツキが改善される他、透光性樹脂の耐熱衝撃性を高めることができ

る。これにより高温下での使用においても、発光素子と外部電極とを電氣的に接続しているワイヤーの断線や前記発光素子底面とパッケージの凹部底面と剥離等を防止することができる信頼性の高い発光装置が得られる。更には樹脂の流動性を長時間一定に調整することが可能となり所望とする場所内に封止部材を形成することができ歩留まり良く量産することが可能となる。

【発光素子】本発明に用いる発光素子として用いられるLEDチップは、SMD型発光ダイオード、表示ディスプレイ、8セグメント型や砲弾型など種々の形態の発光ダイオードに利用できるものであり、以下、本発明に用いられるLEDチップの各構成について詳述する。

【0034】本実施の形態において発光素子として用いられるLEDチップとは、蛍光体を励起可能なものである。発光素子であるLEDチップは、MOCVD法等により基板上にGaAs、InP、GaAlAs、InGaAlP、InN、AlN、GaN、InGaN、AlGaN、InGaAlN等の半導体を発光層として形成させる。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やPN接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。好ましくは、蛍光体を効率良く励起できる比較的短波長を効率よく発光可能な窒化物系化合物半導体（一般式 $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ 、ただし、 $0 \leq i$ 、 $0 \leq j$ 、 $0 \leq k$ 、 $i + j + k = 1$ ）である。

【0035】窒化ガリウム系化合物半導体を使用した場合、半導体基板にはサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaN等の材料が好適に用いられる。結晶性の良い窒化ガリウムを形成させるためにはサファイヤ基板を用いることがより好ましい。サファイヤ基板上に半導体膜を成長させる場合、GaN、AlN等のバッファ層を形成しその上にPN接合を有する窒化ガリウム半導体を形成させることが好ましい。また、サファイヤ基板上に $\text{SiO}_2$ をマスクとして選択成長させたGaN単結晶自体を基板として利用することもできる。この場合、各半導体層の形成後 $\text{SiO}_2$ をエッチング除去させることによって発光素子とサファイヤ基板とを分離させることもできる。窒化ガリウム系化合物半導体は、不純物をドーブしない状態でN型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のN型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、N型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、P型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、P型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーブさせる。

【0036】窒化ガリウム系化合物半導体は、P型ドーパントをドーブしただけではP型化しにくいいためP型ド

ーパント導入後に、炉による加熱、低速電子線照射やプラズマ照射等によりアニールすることでP型化させることが好ましい。具体的な発光素子の層構成としては、窒化ガリウム、窒化アルミニウムなどを低温で形成させたバッファ層を有するサファイア基板や炭化珪素上に、窒化ガリウム半導体であるN型コンタクト層、窒化アルミニウム・ガリウム半導体であるN型クラッド層、Zn及びSiをドーパさせた窒化インジウムガリウム半導体である活性層、窒化アルミニウム・ガリウム半導体であるP型クラッド層、窒化ガリウム半導体であるP型コンタクト層が積層されたものが好適に挙げられる。LEDチップを形成させるためにはサファイア基板を有するLEDチップの場合、エッチングなどによりP型半導体及びN型半導体の露出面を形成させた後、半導体層上にスパッタリング法や真空蒸着法などを用いて所望の形状の各電極を形成させる。SiC基板の場合、基板自体の導電性を利用して一対の電極を形成させることもできる。

【0037】本発明の発光装置において発光させる場合は、蛍光体との補色等を考慮してLEDチップの主発光波長は350nm以上530nm以下が好ましい。

【0038】特に本発明の発光ダイオードにおいて白色系を発光させる場合は、蛍光物質との補色関係や樹脂の劣化等を考慮して発光素子の主発光ピークは400nm以上530nm以下が好ましく、より好ましくは420nm以上490nm以下である。発光素子と蛍光物質との効率をそれぞれ向上させるためには450nm以上475nm以下に主発光ピークを有する発光素子を用いることが更に好ましい。〔蛍光体〕本発明に用いられる蛍光体としては、少なくともLEDチップから発光された光で励起されて発光する蛍光体をいう。本実施の形態において、蛍光体として紫外光により励起されて所定の色の光を発生する蛍光体も用いることができ、具体例として、例えば、

- (1)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}:\text{Sb}, \text{Mn}$
- (2)  $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$  (但し、MはSr、Ca、Ba、Mgから選択される少なくとも一種)
- (3)  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$
- (4)  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}, \text{Mn}$
- (5)  $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}$
- (6)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$
- (7)  $\text{Mg}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{Mn}$
- (8)  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$
- (9)  $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$
- (10)  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$
- (11)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{ClBr}:\text{Mn}, \text{Eu}$
- (12)  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$
- (13)  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、及び
- (14)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 等が挙げられる。

【0039】また、これらの蛍光体は、一層からなるコーティング層中に単独で用いても良いし、混合して用い

てもよい。さらに、二層以上が積層されてなるコーティング層中にそれぞれ単独で用いても良いし、混合して用いてもよい。

【0040】LEDチップが発光した光と、蛍光体が発光した光が補色関係などにある場合、それぞれの光を混合させることで白色を発光することができる。具体的には、LEDチップからの光と、それによって励起され発光する蛍光体の光がそれぞれ光の3原色(赤色系、緑色系、青色系)に相当する場合やLEDチップが発光した青色の光と、それによって励起され発光する蛍光体の黄色の光が挙げられる。

【0041】発光装置の発光色は、蛍光体と蛍光体の結着剤として働く各種樹脂やガラスなどの無機部材などとの比率、蛍光体の沈降時間、蛍光体の形状などを種々調整すること及びLEDチップの発光波長を選択することにより電球色など任意の白色系の色調を提供させることができる。発光素子やリード電極を外部環境から保護する封止樹脂を発光装置に設ける場合は、LEDチップからの光や蛍光体からの光が封止樹脂を効率よく透過することが好ましい。このような封止樹脂として、例えばエポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などの耐候性に優れた透明樹脂やガラスなどが好適に用いられる。

【0042】本実施の形態において使用される蛍光体は、イットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体と、赤色系の光を発光可能な蛍光体、特に窒化物蛍光体とを組み合わせたものを使用することができる。これらのYAG系蛍光体および窒化物系蛍光体は、混合してコーティング層中に含有させてもよいし、複数の層から構成されるコーティング層中に別々に含有させてもよい。以下、それぞれの蛍光体について詳細に説明していく。

(イットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体) 本実施の形態に用いられるイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体(YAG系蛍光体)とは、YとAlを含み、かつLu、Sc、La、Gd、Tb、Eu及びSmから選択された少なくとも一種の元素と、Ga及びInから選択された一種の元素とを含み、希土類元素から選択された少なくとも一種の元素で付活された蛍光体であり、LEDチップから発光された可視光や紫外線で励起されて発光する蛍光体である。特に本実施の形態において、CeあるいはPrで付活され組成の異なる2種類以上のYAG系蛍光体も利用することができる。例えば、 $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Y}:\text{Ce}$ (YAG:Ce)や $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9:\text{Ce}$ 、更にはこれらの混合物などが挙げられる。またBa、Sr、Mg、Ca、Znの少なくとも一種が含有されていてもよく、さらにSiを含有させることによって、結晶成長の反応を抑制し蛍光物質の粒子を揃えることもできる。ここで、Ceで付活されたYAG系蛍光体は特に広義に解釈するものとし、イットリウムの一部あるいは全体を、Lu、Sc、La、Gd及びSmからなる群から選ばれる



少なくとも1つの元素に置換され、あるいは、アルミニウムの一部あるいは全体をBa、Tl、Ga、Inの何れが又は両方で置換され蛍光作用を有する蛍光体を含む広い意味に使用する。更に詳しくは、一般式 $(Y_z G_d_{1-z})_2 Al_2 O_3 : Ce$  (但し、 $0 < z \leq 1$ ) で示されるフォトルミネッセンス蛍光体や一般式 $(Re_a S_m)_2 Re'_2 O_3 : Ce$  (但し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、Reは、Y、Gd、La、Scから選択される少なくとも一種、Re'は、Al、Ga、Inから選択される少なくとも一種である。) で示されるフォトルミネッセンス蛍光体である。

【0043】 発光層に窒化物系化合物半導体を用いた発光素子から発光した青色系の光と、青色光を吸収させるためポディーカラーが黄色である蛍光体から発光する緑色系及び赤色系の光と、或いは、黄色系の光であってより緑色系及びより赤色系の光を混色表示させると所望の白色系発光色表示を行うことができる。発光装置はこの混色を起こさせるために蛍光体の粉体やバルクをエポキシ樹脂、アクリル樹脂或いはシリコン樹脂などの各種樹脂や酸化珪素、酸化アルミニウムなどの無機物中に含有させることが好ましい。このように蛍光体が含有されたものは、LEDチップからの光が透過する程度に薄く形成させたドット状のものや層状ものなど用途に応じて種々用いることができる。蛍光体と樹脂などの比率や塗布、充填量を種々調整すること及び発光素子の発光波長を選択することにより白色を含め電球色など任意の色調を提供させることができる。

【0044】 また、2種類以上の蛍光体をそれぞれ発光素子からの入射光に対して順に配置させることによって効率よく発光可能な発光装置とすることができる。即ち、反射部材を有する発光素子上には、長波長側に吸収波長があり長波長に発光可能な蛍光体が含有された色変換部材と、それよりも長波長側に吸収波長があり、より長波長に発光可能な色変換部材とを積層などさせることで反射光を有効利用することができる。

【0045】 YAG系蛍光体を使用すると、放射照度として $(E_e) = 0.1 W \cdot cm^{-2}$  以上 $1000 W \cdot cm^{-2}$  以下のLEDチップと接する或いは近接して配置された場合においても高効率に十分な耐光性を有する発光装置とすることができる。

【0046】 本実施の形態に用いられるセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体である緑色系が発光可能なYAG系蛍光体では、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起吸収スペクトルのピーク波長が420nmから470nm付近にさせることができる。また、発光ピーク波長 $\lambda_p$ も510nm付近にあり700nm付近まで裾を引くブロードな発光スペクトルを持つ。一方、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体である赤色系が発光可能なYAG系蛍光体でも、ガーネット構造であり

熱、光及び水分に強く、励起吸収スペクトルのピーク波長が420nmから470nm付近にさせることができる。また、発光ピーク波長 $\lambda_p$ が600nm付近にあり750nm付近まで裾を引くブロードな発光スペクトルを持つ。

【0047】 ガーネット構造を持ったYAG系蛍光体の組成の内、Alの一部をGaで置換することで発光スペクトルが短波長側にシフトし、また組成のYの一部をGd及び/又はLaで置換することで、発光スペクトルが長波長側へシフトする。Yの置換が2割未満では、緑色成分が大きく赤色成分が少なくなる。また、8割以上では、赤み成分が増えるものの輝度が急激に低下する。また、励起吸収スペクトルについても同様に、ガーネット構造を持ったYAG系蛍光体の組成の内、Alの一部をGaで置換することで励起吸収スペクトルが短波長側にシフトし、また組成のYの一部をGd及び/又はLaで置換することで、励起吸収スペクトルが長波長側へシフトする。YAG系蛍光体の励起吸収スペクトルのピーク波長は、発光素子の発光スペクトルのピーク波長より短波長側にあることが好ましい。このように構成すると、発光素子に投入する電流を増加させた場合、励起吸収スペクトルのピーク波長は、発光素子の発光スペクトルのピーク波長にほぼ一致するため、蛍光体の励起効率を低下させることなく、色度ズレの発生を抑えた発光装置を形成することができる。

【0048】 このような蛍光体は、Y、Gd、Ce、La、Al、Sm及びGaの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ce、La、Smの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蓚酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム、酸化ガリウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空气中1350~1450°Cの温度範囲で2~5時間焼成して焼成品を得、次に焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。また、別の実施の形態における蛍光体の製造方法では、蛍光体の原料を混合した混合原料とフラックスからなる混合物を、大気中又は弱還元雰囲気中にて行う第一焼成工程と、還元雰囲気中にて行う第二焼成工程とからなる、二段階で焼成することが好ましい。ここで、弱還元雰囲気とは、混合原料から所望の蛍光体を形成する反応過程において必要な酸素量は少なくとも含むように設定された弱い還元雰囲気のことをいい、この弱還元雰囲気中において所望とする蛍光体の構造形成が完了するまで第一焼成工程を行うことにより、蛍光体の黒変を防止し、かつ光の吸収効率の低下を防止できる。また、第二焼成工程における還元雰囲気とは、弱還元雰囲気より強い還元雰囲気をいう。このように二段階で焼成する

と、励起波長の吸収効率の高い蛍光体が得られる。従って、このように形成された蛍光体にて発光装置を形成した場合に、所望とする色調を得るために必要な蛍光体量を減らすことができ、光取り出し効率の高い発光装置を形成することができる。

【0049】組成の異なる2種類以上のセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体は、混合させて用いても良いし、それぞれ独立して配置させても良い。蛍光体をそれぞれ独立して配置させる場合、発光素子から光をより短波長側で吸収発光しやすい蛍光体、それよりも長波長側で吸収発光しやすい蛍光体の順に配置させることが好ましい。これによって効率よく吸収及び発光させることができる。

(窒化物系蛍光体) 本発明で使用される第1の蛍光体は、Nを含み、かつBe、Mg、Ca、Sr、Ba、及びZnから選択された少なくとも一種の元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfから選択された少なくとも一種の元素とを含み、希土類元素から選択された少なくとも一種の元素で付活された窒化物系蛍光体である。また、本実施の形態に用いられる窒化物系蛍光体としては、LEDチップから発光された可視光、紫外線、及びYAG系蛍光体からの発光を吸収することによって励起され発光する蛍光体をいう。特に本発明に係る蛍光体は、Mnが添加された $Sr-Ca-Si-N:Eu$ 、 $Ca-Si-N:Eu$ 、 $Sr-Si-N:Eu$ 、 $Sr-Ca-Si-O-N:Eu$ 、 $Ca-Si-O-N:Eu$ 、 $Sr-Si-O-N:Eu$ シリコンナイトライドである。この蛍光体の基本構成元素は、一般式 $L_x Si_y N_{(2/3x+4/3y)} : Eu$ 若しくは $L_x Si_y O_z N_{(2/3x+4/3y-2/3z)} : Eu$  (Lは、Sr、Ca、SrとCaのいずれか。)で表される。一般式中、X及びYは、X=2、Y=5又は、X=1、Y=7であることが好ましいが、任意のものも使用できる。具体的には、基本構成元素は、Mnが添加された $(Sr_x Ca_{1-x})_2 Si_5 N_8 : Eu$ 、 $Sr_2 Si_5 N_8 : Eu$ 、 $Ca_2 Si_5 N_8 : Eu$ 、 $Sr_x Ca_{1-x} Si_7 N_{10} : Eu$ 、 $Sr Si_7 N_{10} : Eu$ 、 $Ca Si_7 N_{10} : Eu$ で表される蛍光体を使用することが好ましいが、この蛍光体の組成中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含まれていてもよい。但し、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。Lは、Sr、Ca、SrとCaのいずれかである。SrとCaは、所望により配合比を変えることができる。蛍光体の組成にSiを用いることにより安価で結晶性の良好な蛍光体を提供することができる。

【0050】発光中心に希土類元素であるユウロピウムEuを用いる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の蛍光体は、母体のアルカリ

土類金属系窒化ケイ素に対して、 $Eu^{2+}$ を付活剤として用いる。 $Eu^{2+}$ は、酸化されやすく、3価の $Eu_2O_3$ の組成で市販されている。しかし、市販の $Eu_2O_3$ では、Oの関与が大きく、良好な蛍光体が得られにくい。そのため、 $Eu_2O_3$ からOを、系外へ除去したものを使用することが好ましい。たとえば、ユウロピウム単体、窒化ユウロピウムを用いることが好ましい。但し、Mnを添加した場合は、その限りではない。

【0051】添加物であるMnは、 $Eu^{2+}$ の拡散を促進し、発光輝度、エネルギー効率、量子効率等の発光効率の向上を図る。Mnは、原料中に含有させるか、又は、製造工程中にMn単体若しくはMn化合物を含有させ、原料と共に焼成する。但し、Mnは、焼成後の基本構成元素中に含有されていないか、含有されていても当初含有量と比べて少量しか残存していない。これは、焼成工程において、Mnが飛散したためであると思われる。蛍光体には、基本構成元素中に、若しくは、基本構成元素とともに、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。これらの元素は、粒径を大きくしたり、発光輝度を高めたりする等の作用を有している。また、B、Al、Mg、Cr及びNiは、残光を抑えることができるという作用を有している。

【0052】このような窒化物系蛍光体は、LEDチップによって発光された青色光の一部を吸収して黄から赤色領域の光を発光する。窒化物系蛍光体をYAG系蛍光体と共に上記の構成を有する発光装置に使用して、LEDチップにより発光された青色光と、窒化物系蛍光体による黄色から赤色光とが混色により暖色系の白色に発光する発光装置を提供する。窒化物系蛍光体の他に加える蛍光体には、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質が含まれていることが好ましい。前記イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質を含有することにより、所望の色度に調節することができるからである。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質は、LEDチップにより発光された青色光の一部を吸収して黄色領域の光を発光する。ここで、LEDチップにより発光された青色光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質の黄色光とが混色により青白い白色に発光する。従って、このイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質と赤色発光する蛍光体とを、透光性を有するコーティング層中に一緒に混合し、LEDチップにより発光された青色光とを組み合わせることで白色系の混色光を発光する発光装置を提供することができる。特に好ましいのは、色度が色度図における黒体放射の軌跡上に位置する白色の発光装置である。但し、所望の色温度の発光装置を提供するため、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質の蛍光体量と、赤色発光の蛍光体量を適宜変更することもでき

る。この白色系の混色光を発光する発光装置は、特殊演色評価数R9の改善を図っている。従来の青色発光素子とセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質との組合せのみの白色に発光する発光装置は、色温度 $T_{cp}=4600K$ 付近において特殊演色評価数R9がほぼ0に近く、赤み成分が不足していた。そのため特殊演色評価数R9を高めることが解決課題となっていたが、本発明において赤色発光の蛍光体をイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質と共に用いることにより、色温度 $T_{cp}=4600K$ 付近において特殊演色評価数R9を40付近まで高めることができる。

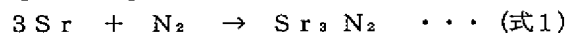
【0053】次に、本発明に係る蛍光体 $(Sr_xCa_{1-x})_2Si_3N_8:Eu$ の製造方法を説明するが、本製造方法に限定されない。上記蛍光体には、Mn、Oが含有されている。

【0054】①原料のSr、Caを粉砕する。原料のSr、Caは、単体を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物などの化合物を使用することもできる。また原料Sr、Caには、B、Al、Cu、Mg、Mn、 $Al_2O_3$ などを含有するものでもよい。原料のSr、Caは、アルゴン雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。粉砕により得られたSr、Caは、平均粒径が約0.1 $\mu m$ から15 $\mu m$ であることが好ましいが、この範囲に限定されない。Sr、Caの純度は、2N以上であることが好ましいが、これに限定されない。より混合状態を良くするため、金属Ca、金属Sr、金属Euのうち少なくとも1以上を合金状態としたのち、窒化し、粉砕後、原料として用いることもできる。

【0055】②原料のSiを粉砕する。原料のSiは、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。例えば、 $Si_3N_4$ 、 $Si(NH_2)_2$ 、 $Mg_2Si$ などである。原料のSiの純度は、3N以上のものが好ましいが、 $Al_2O_3$ 、Mg、金属ホウ化物( $Co_3B$ 、 $Ni_3B$ 、 $CrB$ )、酸化マンガン、 $H_3BO_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $Cu_2O$ 、 $CuO$ などの化合物が含有されていてもよい。Siも、原料のSr、Caと同様に、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。Si化合物の平均粒径は、約0.1 $\mu m$ から15 $\mu m$ であることが好ましい。

【0056】③次に、原料のSr、Caを、窒素雰囲気中で窒化する。この反応式を、以下の式1および式2にそれぞれ示す。

【0057】

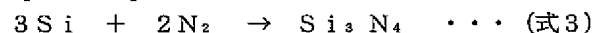


Sr、Caを、窒素雰囲気中、600~900℃、約5時間、窒化する。Sr、Caは、混合して窒化しても良

いし、それぞれ個々に窒化しても良い。これにより、Sr、Caの窒化物を得ることができる。Sr、Caの窒化物は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

【0058】④原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する。この反応式を、以下の式3に示す。

【0059】



ケイ素Siも、窒素雰囲気中、800~1200℃、約5時間、窒化する。これにより、窒化ケイ素を得る。本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

【0060】⑤Sr、Ca若しくはSr-Caの窒化物を粉砕する。Sr、Ca、Sr-Caの窒化物を、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。同様に、Siの窒化物を粉砕する。また、同様に、Euの化合物 $Eu_2O_3$ を粉砕する。Euの化合物として、酸化ユウロピウムを使用するが、金属ユウロピウム、窒化ユウロピウムなども使用可能である。このほか、原料のZは、イミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。酸化ユウロピウムは、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。粉砕後のアルカリ土類金属の窒化物、窒化ケイ素及び酸化ユウロピウムの平均粒径は、約0.1 $\mu m$ から15 $\mu m$ であることが好ましい。

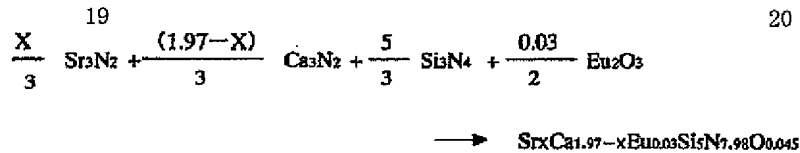
【0061】上記原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていてもよい。また、Mg、Zn、B等の上記元素を以下の混合工程において、配合量を調節して混合することもできる。これらの化合物は、単独で原料中に添加することもできるが、通常、化合物の形態で添加される。この種の化合物には、 $H_3BO_3$ 、 $Cu_2O_3$ 、 $MgCl_2$ 、 $MgO \cdot CaO$ 、 $Al_2O_3$ 、金属ホウ化物( $CrB$ 、 $Mg_3B_2$ 、 $AlB_2$ 、 $MnB$ )、 $B_2O_3$ 、 $Cu_2O$ 、 $CuO$ などがある。

【0062】⑥上記粉砕を行った後、Sr、Ca、Sr-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物 $Eu_2O_3$ を混合し、Mnを添加する。これらの混合物は、酸化されやすいため、Ar雰囲気中、又は、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、混合を行う。

【0063】⑦最後に、Sr、Ca、Sr-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物 $Eu_2O_3$ の混合物をアンモニア雰囲気中で、焼成する。焼成により、Mnが添加された $(Sr_xCa_{1-x})_2Si_3N_8:Eu$ で表される蛍光体を得ることができる。この焼成による基本構成元素の反応式を、以下に示す。

【0064】

【化1】



【0065】ただし、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

【0066】焼成は、管状炉、小型炉、高周波炉、メタル炉などを使用することができる。焼成温度は、1200から1700℃の範囲で焼成を行うことができるが、1400から1700℃の焼成温度が好ましい。焼成は、徐々に昇温を行い1200から1500℃で数時間焼成を行う一段階焼成を使用することが好ましいが、800から1000℃で一段階目の焼成を行い、徐々に加熱して1200から1500℃で二段階目の焼成を行う二段階焼成（多段階焼成）を使用することもできる。蛍光体の原料は、窒化ホウ素（BN）材質のるつぽ、ボートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質のるつぽの他に、アルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）材質のるつぽを使用することもできる。

【0067】以上の製造方法を使用することにより、目的とする蛍光体を得ることが可能である。

【0068】本実施の形態において、赤味を帯びた光を発光する蛍光体として、特に窒化物系蛍光体を使用するが、本発明においては、上述したYAG系蛍光体と赤色系の光を発光可能な蛍光体とを備える発光装置とすることも可能である。このような赤色系の光を発光可能な蛍光体は、波長が400～600nmの光によって励起されて発光する蛍光体であり、例えば、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:S:Eu、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:S:Eu、CaS:Eu、SrS:Eu、ZnS:Mn、ZnCdS:Ag、Al、ZnCdS:Cu、Al等が挙げられる。このようにYAG系蛍光体とともに赤色系の光を発光可能な蛍光体を使用することにより発光装置の演色性を向上させることが可能である。

【0069】以上のようにして形成される蛍光体は、発光素子の表面上において一層からなるコーティング層中に二種類以上存在してもよいし、二層からなるコーティング層中にそれぞれ一種類あるいは二種類以上存在してもよい。このようにすると、異なる蛍光体からの光の混色による白色光が得られる。この場合、各蛍光物質から発光される光をより良く混色しかつ色ムラを減少させるために、各蛍光体の平均粒径及び形状は類似していることが好ましい。また、窒化物系蛍光体は、YAG蛍光体により波長変換された光の一部を吸収してしまうことを考慮して、窒化系蛍光体がYAG系蛍光体より凹部側面に近い位置に配置されるようにコーティング層を形成することが好ましい。このように構成することによって、YAG系蛍光体と窒化物系蛍光体とを混合してコーティ

ング層に含有させた場合と比較して演色性を向上させることができる。

【コーティング層】また、本発明のコーティング層の形成方法としては、ポットティング、孔版印刷、スピンコートなどの通常用いられる種々の方法を用いることができるが、本発明では、特に以下に述べるスプレーコーティングによる形成方法を用いることで、上述した構成

（a）から（d）を有するコーティング層を形成することができる。また、蛍光体がバインドされてなるコーティング層を発光素子の全面、すなわち上面、側面、および角の部分にほぼ同じ膜厚で形成することができるので、発光素子の全面に蛍光体が均一に分散して配置させることができる。それにより、発光素子の全面、すなわち上面、側面、および角の部分からの発光を極めて高い効率で波長変換し、外部に取り出すことが可能となる。

【0070】本実施の形態におけるスプレーコーティングによる形成方法とは、発光素子を加温した状態で、発光素子の情報から蛍光体を含有した塗布液（コーティング材）を霧状で且つ螺旋状に回転させながら吹き付けることを特徴とし、さらに螺旋状の径を発光素子上方の噴射開始点から発光素子の表面に近づくに連れて大きくすることを特徴とし、さらに発光素子上方の噴射開始点から発光素子の表面に近づくにつれて塗布液の回転速度を減少させることを特徴とするものである。またこの加温した状態とは、発光素子をヒーター上において、50℃以上300℃以下とすることが望ましい。

【0071】

【実施例】以下、本発明に係る実施例について詳述する。なお、本発明は以下に示す実施例のみに限定されないことは言うまでもない。

（実施例1）図1は、本実施例における発光装置を示す模式的な断面図である。図1に示されるような本実施例にかかる発光装置において、リード電極上に載置されたLEDチップ102は、スプレーコーティングによって塗布液を付着させた後、乾燥させることにより形成されるコーティング層101により被覆されている。ここで、塗布液は、SiO<sub>2</sub>成分を10wt%含むエチルシリケートを原料として、有機溶剤としてのエチレングリコールと共に蛍光体Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Y:Ceを含有させた溶液である。また、蛍光体Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Y:Ceは、LEDチップ102から出光した光の少なくとも一部を波長変換して蛍光を発する平均粒径3～10μmの粒子状の蛍光体である。さらに、LEDチップ102は、正負一對の両電極が導電性ワイヤーにより上記リード電極と接続され、リード電極を外部電極と接続するこ

とにより上記蛍光体を励起することが可能な光を出光する。以上のようにして発光装置は、LEDチップ102からからの発光と、該発光により励起された蛍光体による蛍光との混色光を出光することができる。さらに図3に示されるように、本実施例により形成されたコーティング層101は、平均粒径3〜10 $\mu$ mの蛍光体粒子104の周囲に、エチルシリケートの加水分解により生成した酸化物や水酸化物を主成分とする平均粒径数nmの微粒子105が密集して存在する領域Xと、散在して存在する領域Yとを有しており、蛍光体粒子104がバインダーにより固着されることによって形成されている。

【0072】以上のように構成された発光装置により、蛍光体の励起効率を向上させることができる。また、LEDチップ102の発光と、該LEDチップ102からの光によって蛍光体が励起されて発生する蛍光との混色光が、発光装置から効率よく取り出される。さらに、微粒子によって光が散乱されることにより蛍光体の波長変換効率および発光装置全体の光取り出し効率を向上させることができる。

(実施例2) 本実施例においては、拡散剤として酸化アルミニウムを含有するシリコン樹脂をバインダーとして蛍光体を固着させた発光装置を形成する。本実施例における蛍光体は、窒化物系蛍光体( $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$ ) $_2\text{Si}_5\text{N}_8$ :EuとYAG系蛍光体 $\text{Y}_3(\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_5\text{O}_{12}$ :Ceである。これらの蛍光体を組み合わせてコーティング層に含有させることにより、発光装置は赤味を帯びた混色光(色温度2500Kから3500K)が発光可能である。他は、実施例1と同様に発光装置を形成する。本実施例により形成されたコーティング層101は、図3に示されるように、平均粒径3〜10 $\mu$ mの蛍光体粒子104の周囲に、酸化アルミニウムの微粒子105や、エチルシリケートの加水分解により生じた酸化物や水酸化物を主成分とする平均粒径数nmの微粒子105が密集して存在する領域Xと、散在して存在する領域Yとを有しており、\*

\* 蛍光体粒子104がバインダーにより固着されることによって形成されている。

【0073】以上のように構成された発光装置により、各種蛍光体の励起効率を向上させることができる。また、LEDチップ102の発光と、該LEDチップ102からの光によって上記2種の蛍光体が励起されて発生する蛍光との混色光が発光装置から効率よく取り出される。さらに、微粒子によって光が散乱されることにより蛍光体の波長変換効率および発光装置全体の光取り出し効率を向上させることができる。

【0074】

【発明の効果】以上のように、本発明の発光装置は、本発明では異なる2以上の発光波長が合わさって放出される発光装置や、実際の発光波長が変換されて異なる発光波長が放出される発光装置において、発光特性の優れた発光装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の発光装置の一実施例を示す模式断面図である。

【図2】 図2は、図1の発光装置のコーティング層の表面の一部の模式断面図である。

【図3】 図3は、図2のコーティング層の表面の一部を上面から拡大して見た模式図である。

【図4】 図4は、本発明の発光装置の一実施例を説明する模式図である。

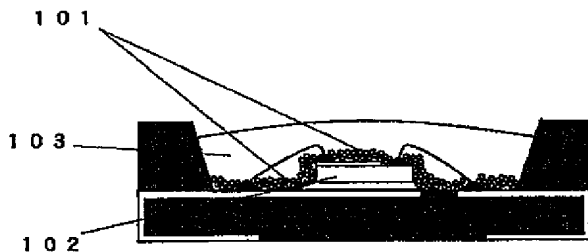
【図5】 図5は、本発明の発光装置を説明するための比較例を示す模式断面図である。

【図6】 図6は、本発明の発光装置を説明するための比較例を示す模式断面図である。

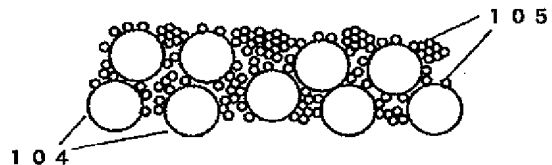
【符号の説明】

101・・・コーティング層、  
102・・・LEDチップ、  
103・・・封止樹脂、  
104・・・蛍光体粒子、  
105・・・微粒子。

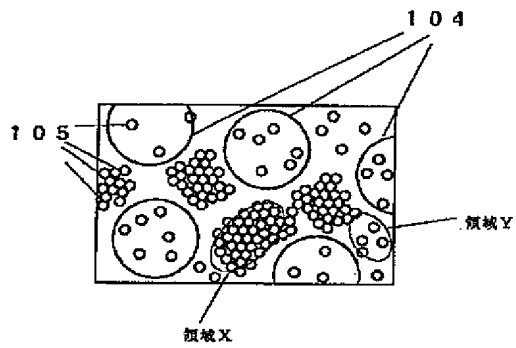
【図1】



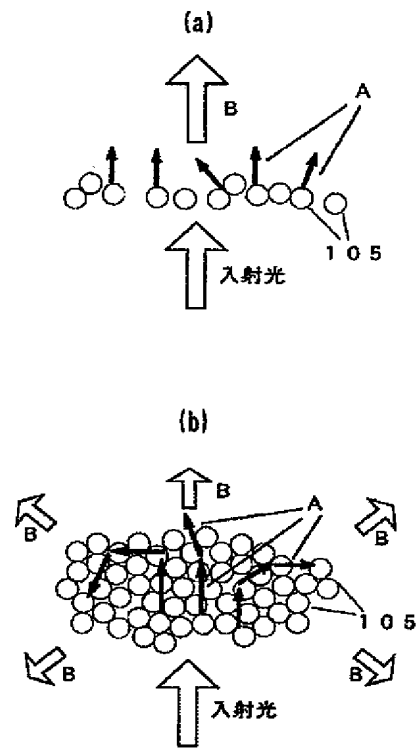
【図2】



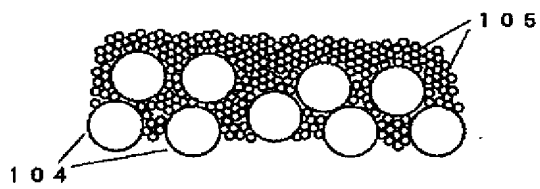
【図3】



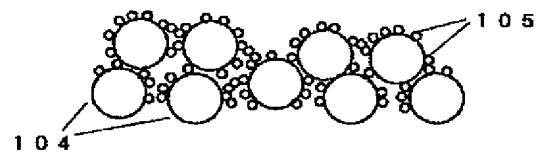
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C09K 11/64

識別記号

FI  
C09K 11/64

テーマコード' (参考)